

51

Int. Cl. 3:

C 01 F 5/14

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 K 3/28

C 09 C 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 26 59 933 B 1

11

# Auslegeschrift 26 59 933

21

Aktenzeichen: P 26 59 933.7-41

22

Anmeldetag: 28. 5. 76

43

Offenlegungstag: —

44

Bekanntmachungstag: 30. 10. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

30. 5. 75 Japan P 65049-75

25. 3. 76 Japan P 31919-76

54

Bezeichnung: Feste, mit anionischen oberflächenaktiven Stoffen überzogene Magnesiumhydroxidteilchen und deren Verwendung

62

Ausscheidung aus: P 26 24 065.3

71

Anmelder: Kyowa Chemical Industry Co. Ltd., Tokio

74

Vertreter: Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 2000 Hamburg

72

Erfinder: Miyata, Shigeo, Takamatsu; Kuroda, Masataka, Nishi; Okada, Akira; Okazaki, Tosihumi; Takamatsu; Kanagawa (Japan)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

*Hydrated  
Magnesium  
Hydroxide  
Mg(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O*

DE 26 59 933 B 1

10. 80 030 144/231

ORIGINAL INSPECTED

## Patentansprüche:

1. Feste Magnesiumhydroxidteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß sie (1) eine Deformation in der (101)-Richtung von nicht mehr als  $3,0 \times 10^{-3}$ , (2) eine Kristallitgröße in der (101)-Richtung von mehr als 800 Å und (3) eine spezifische Oberfläche, bestimmt nach dem BET-Verfahren, von weniger als 20 m<sup>2</sup>/g besitzen und daß sie mit anionischen oberflächenaktiven Stoffen überzogen sind.

2. Magnesiumhydroxidteilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen oberflächenaktiven Stoffe aus der Gruppe von Alkalisalzen höherer Fettsäuren der Formel



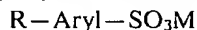
Alkylsulfatsalzen der Formel



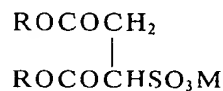
Alkylsulfonatsalzen der Formel



Alkylarylsulfonatsalzen der Formel



und sulfosuccinatestersalzen der Formel

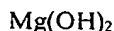


worin jeweils R eine Alkylgruppe mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und M ein Alkaliatom bedeuten, gewählt sind.

3. Verwendung der festen Magnesiumoxidteilchen nach Anspruch 1 oder 2 in thermoplastischen synthetischen Harzmassen.

Die Erfindung betrifft feste, mit anionischen, oberflächenaktiven Stoffen überzogene Magnesiumhydroxidteilchen und deren Verwendung.

Insbesondere betrifft die Erfindung Magnesiumhydroxidteilchen, die mit einem anionischen oberflächenaktiven Stoff überzogen sind, wobei das Magnesiumhydroxid der nachstehenden Formel



entspricht und eine Deformation in der (101)-Richtung von nicht mehr als  $3,0 \times 10^{-3}$ , eine Kristallitgröße in der gleichen Richtung von mehr als 800 Å und eine spezifische Oberfläche, bestimmt nach dem BET-Verfahren, von weniger als 20 m<sup>2</sup>/g besitzt, sowie deren Verwendung, insbesondere für thermoplastische synthetische Harzmassen mit verbesserten Eigenschaften, wie überlegene Feuerverzögerung oder Schmelzformbarkeit.

Magnesiumhydroxid ist seit langem bekannt und wird in einem großen Bereich von Anwendungsgebieten eingesetzt. Beispielsweise wird es verwendet, um thermoplastischen synthetischen Harzen eine Feuerverzögerung zu erteilen. Wenn es in thermoplastische synthetische Harze in ausreichender Menge zur Erteilung eines ausreichenden Feuerverzögerungseffektes einverleibt wird, werden die physikalischen Eigenschaften des Harzes, insbesondere Schlagfestigkeit oder Dehnung, verschlechtert. Weiterhin wird zum Zeitpunkt

der Schmelzformung der erhaltenen Harzmasse die Fließfähigkeit des Harzes verringert, und dessen Formbarkeit und Formungswirksamkeit werden herabgesetzt. Auch haben die erhaltenen Formgegenstände häufig ein Silbermuster, das ein schlechtes Aussehen bewirkt.

Anhand von Untersuchungen wurde festgestellt, daß diese Nachteile auf strukturelle charakteristische Eigenschaften zurückzuführen sind, die den üblicherweise erhältlichen Magnesiumhydroxiden anhaften, insbesondere ihre Verformung, Kristallitgröße und spezifische Oberfläche.

Bekanntlich haben die üblicherweise erhältlichen Magnesiumhydroxide eine große Deformation, und ihre Deformation in der (101)-Richtung beträgt mindestens  $3,6 \times 10^{-3}$  und erreicht häufig etwa  $10 \times 10^{-3}$ . Die Kristallitgröße der üblichen Magnesiumhydroxide ist gering und höchstens etwa 700 Å und liegt allgemein im Bereich von 100 bis 700 Å. Weiterhin besitzen sie eine große Oberfläche, bestimmt nach dem BET-Verfahren, welche mindestens 20 m<sup>2</sup>/g ist und im Bereich von 20 bis 100 m<sup>2</sup>/g liegt.

Die große Deformation in der Struktur des Magnesiumhydroxids bedeutet, daß die Polarität der Oberfläche der Kristalliten groß ist und die Kristallite eine Neigung zur sekundären Aggregation mit Wasser als Binder zeigen. Infolgedessen erfolgt leicht eine sekundäre Aggregation, und die Kristallite aggregieren sich zu Teilchen mit einer Größe von 10 bis 100 µm. Somit enthalten selbst nach der Trocknung des Magnesiumhydroxids die Aggregate nicht zu vernachlässigende eingeschlossene Mengen an Wasser und Luft. Da die üblicherweise erhältlichen Magnesiumhydroxide eine derartig große Verformung ihrer Struktur besitzen, haben sie eine schlechte Affinität für thermoplastische synthetische Harze, insbesondere solche mit einer großen Hydrophobie oder geringen Polarität, beispielsweise Polyolefine. Außerdem ist vermutlich aufgrund der starken Aggregation der Kristallite ihre Dispergierbarkeit in Harzen äußerst schlecht. Tatsächlich haben

Harzmassen, die die üblicherweise erhältlichen Magnesiumhydroxidteilchen enthalten, eine schlechte Formbarkeit und zeigen eine verringerte Formungswirksamkeit. Weiterhin bedingt die schlechte Affinität des Magnesiumhydroxides zu den Harzen das Auftreten von Hohlräumen in der Grenzfläche zwischen dem Harz und den Magnesiumhydroxidteilchen. Dies verursacht wiederum eine Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften der Harzmasse, insbesondere der Schlagfestigkeit oder Dehnung, und erschwert das gleichförmige Dispergieren der Magnesiumhydroxidteilchen in dem Harz. Die Anwesenheit von Wassermolekülen und Luft infolge der Sekundäraggregation der Kristallite verursacht ein schlechtes Aussehen der erhaltenen hergestellten Gegenstände, beispielsweise durch Ausbildung eines Silbermusters, da Wasser und Luft zum Zeitpunkt der Herstellung freigesetzt werden können. Infolgedessen ist die Schmelzformung der Harze schwierig glatt auszuführen, und die Dispersion des Magnesiumhydroxides in dem Harz wird ungleichmäßig.

Anhand von ausgedehnten Untersuchungen wurde festgestellt, daß Magnesiumhydroxidteilchen mit neuen strukturellen Eigenschaften, die eindeutig von denjenigen der üblichen Magnesiumhydroxidteilchen unterscheidbar sind, erhalten werden können und daß, wenn diese Magnesiumhydroxidteilchen mit der neuen Struktur mit einem anionischen oberflächenaktiven Stoff

überzogen werden, sie überlegene Eigenschaften besitzen und frei von den Nachteilen der üblichen Magnesiumhydroxidteilchen sind. Es wurde auch gefunden, daß die überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen mit der neuen Struktur vorteilhaft im technischen Maßstab durch sehr einfache Maßnahmen hergestellt werden können.

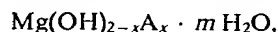
Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung von festen, mit anionischen oberflächenaktiven Stoffen überzogene Magnesiumhydroxidteilchen einer neuartigen Struktur mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere überlegene Eigenschaften bei Verwendung als Flammverzögerungsmittel für thermoplastische synthetische Harze.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt gemäß der Erfindung durch die Schaffung von festen Magnesiumhydroxidteilchen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie (1) eine Deformation in der (101)-Richtung von nicht mehr als  $3,0 \times 10^{-3}$ , (2) eine Kristallitgröße in der (101)-Richtung von mehr als 800 Å und (3) eine spezifische Oberfläche, bestimmt nach dem BET-Verfahren, von weniger als  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzen und daß sie mit anionischen, oberflächenaktiven Stoffen überzogen sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Magnesiumhydroxidteilchen lassen sich von den üblichen Magnesiumhydroxidteilchen der Formel  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dadurch unterscheiden, daß die Deformation der letzteren mindestens  $3,6 \times 10^{-3}$  beträgt. Üblicherweise liegt die Deformation in der (101)-Richtung des Magnesiumhydroxids gemäß der Erfindung innerhalb des Bereiches von beispielsweise  $3,0 \times 10^{-3}$  bis  $0,1 \times 10^{-3}$ . Ferner hat das erfindungsgemäß eingesetzte Magnesiumhydroxid eine Kristallitgröße in der (101)-Richtung von mehr als 800 Å. Dies stellt ein weiteres Strukturmerkmal des erfindungsgemäß eingesetzten Magnesiumhydroxids dar, da die Kristallitgrößen der üblichen Magnesiumhydroxide 100 bis 700 Å betragen. Üblicherweise liegt die Kristallitgröße des erfindungsgemäß eingesetzten Magnesiumhydroxids innerhalb des Bereiches von mehr als 800 Å bis 10 000 Å.

Die üblichen Magnesiumhydroxide besitzen eine spezifische Oberfläche, bestimmt nach dem BET-Verfahren, von 20 bis  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Demgegenüber liegt die spezifische Oberfläche des Magnesiumhydroxids gemäß der Erfindung bei weniger als  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , beispielsweise im Bereich von mindestens  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , jedoch weniger als  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Das Magnesiumhydroxid mit der vorstehend angegebenen neuen Struktur kann durch hydrothermale Behandlung von basischem Magnesiumchlorid oder Magnesiumnitrat der folgenden Formel

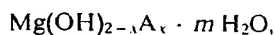


worin A Cl oder  $\text{NO}_3$ , x eine Zahl von mehr als 0, jedoch niedriger als 0,2 und m eine Zahl von 0 bis 6 bedeuten, welches sich von den üblichen Magnesiumhydroxiden entsprechend  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder dem üblichen Magnesiumhydroxychlorid entsprechend  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  unterscheidet, in einem wäßrigen Medium bei erhöhtem Druck erhalten werden.

Das basische Magnesiumchlorid oder Magnesiumnitrat der vorstehenden Formel kann durch Umsetzung von Magnesiumchlorid oder Magnesiumnitrat mit einer alkalischen Substanz in einem wäßrigen Medium hergestellt werden, wobei die Menge der alkalischen Substanz hinsichtlich des Magnesiumchlorids oder Magnesiumnitrates eingestellt wird, vorzugsweise 0,3

bis 0,95 Äquivalente, insbesondere 0,5 bis 0,95 Äquivalente, je Äquivalent der letzteren.

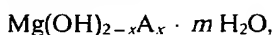
Bei der Herstellung einer Verbindung der Formel



wie sie zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Magnesiumhydroxids eingesetzt wird, wird es bevorzugt, daß das Äquivalentverhältnis von  $[\text{OH}^-]$  der alkalischen Substanz zu  $[\text{Mg}^{2+}]$  des Magnesiumchlorids oder Magnesiumnitrats bei  $2 [\text{OH}^-]/[\text{Mg}^{2+}] = 0,3$  bis 0,95 gehalten wird und daß auch eine ausreichende Menge an Chlorionen während der Umsetzung vorliegt. Günstige Ergebnisse können durch Zusatz der alkalischen Substanz, beispielsweise Calciumhydroxid, in einer geregelten Menge, die die vorstehende Äquivalentbeziehung erfüllt, zu einer wäßrigen Lösung, die beispielsweise Calciumchlorid sowie Magnesiumchlorid enthält, erhalten werden. Das nach dem üblichen Verfahren erhaltene  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  kann kein Magnesiumhydroxid mit der neuen vorstehend geschilderten Struktur werden, selbst wenn es in einem wäßrigen Medium auf erhöhte Temperatur erhitzt wird. Das basische Magnesiumnitrat kann in der gleichen Weise wie vorstehend hergestellt werden, ausgenommen daß Magnesiumnitrat anstelle von Magnesiumchlorid verwendet wird, und kann in gleicher Weise bei der Herstellung des neuen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gemäß der Erfindung verwendet werden.

Die Reaktion zur Bildung des basischen Magnesiumchlorids oder Magnesiumnitrats wird bei einer Temperatur von etwa 0 bis etwa  $50^\circ \text{C}$ , vorzugsweise bei etwa 10 bis etwa  $20^\circ \text{C}$ , durchgeführt. Die Reaktion wird in einem wäßrigen Medium unter solchen Bedingungen ausgeführt, daß das Magnesiumchlorid oder Magnesiumnitrat vollständig mit der alkalischen Substanz kontaktiert werden kann. Beispielsweise kann dies durch Zusatz von Calciumhydroxid in einer Menge, um die vorstehend aufgeführte Äquivalentbeziehung zu erfüllen, zu einer wäßrigen Lösung von Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat oder sowohl Magnesiumchlorid als auch Calciumchlorid, erreicht werden. Beispiele für alkalische Substanzen sind Calciumhydroxid, Ammoniak und Alkalihydroxide.

Das Magnesiumhydroxid mit der neuen Struktur kann durch Erhitzen des basischen Magnesiumchlorids oder basischen Magnesiumnitrats



welches nach dem vorstehend geschilderten oder einem anderen Verfahren gebildet wurde, in einem wäßrigen Medium bei erhöhtem Druck, vorzugsweise mindestens  $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ , beispielsweise etwa 5 bis  $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ , gebildet werden. Hierbei ist es nicht notwendig, das basische Magnesiumchlorid aus dem es enthaltenden Reaktionsgemisch zu isolieren, sondern das Reaktionsgemisch kann direkt bei erhöhtem Druck erhitzt werden. Dieses Verfahren wird bevorzugt. Das Magnesiumhydroxid mit der neuen Struktur kann selbst dann nicht gebildet werden, wenn gewöhnliches Magnesiumhydroxid oder das bekannte Magnesiumhydroxychlorid in der gleichen Weise in einem wäßrigen Medium bei erhöhtem Druck erhitzt wird. Die Wärmebehandlung bei erhöhtem Druck kann bei einer Temperatur von beispielsweise etwa 150 bis etwa  $250^\circ \text{C}$  durchgeführt werden.

Im Vergleich zu den üblichen Magnesiumhydroxiden hat das Magnesiumhydroxid mit der neuen vorstehend geschilderten Struktur eine markant kleine Verformung in der (101)-Richtung, eine große Kristallitgröße in der

gleichen Richtung eine sehr kleine spezifische Oberfläche, bestimmt nach dem BET-Verfahren. Wegen dieser Struktureigenschaften ist die Oberflächenpolarität der Kristallite äußerst gering oder nahezu Null, und die Sekundäraggregation der Kristallite tritt nicht merklich auf.

Außerdem ist das Magnesiumhydroxid gemäß der Erfindung nicht massig und hat eine niedrige Hohlraumkonzentration. Dies dient zur Überwindung der Nachteile der schlechten Affinität des Magnesiumhydroxids zu Harzen, der schlechten Formbarkeit oder der schlechten Oberflächeneigenschaften der Formgegenstände, wie sie mit der Einverleibung der üblichen Magnesiumhydroxide in plastische Harze verbunden sind. Auch eine Verschlechterung der physikalischen Festigkeit der Formgegenstände kann vermieden werden.

Die Deformation in der (101)-Richtung und die Kristallitgröße von Magnesiumhydroxid wurde nach der Arbeitsweise, wie sie in der Veröffentlichung von G. K. Williamson und W. H. Hall in Acta Metallurgica Bd. 1, 1953, S. 22 bis 31, angegeben ist, bestimmt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach dem BET-Verfahren unter Anwendung der Stickstoffadsorptions-Isotherme bei  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Die Röntgenbeugungswerte des basischen Magnesiumchlorids gemäß der Erfindung sind in der nachstehenden Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

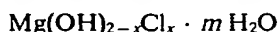
$d(\text{\AA})$	$111_1$	hkl
8,18	100	003
4,09	48	006
2,704	27	101
2,263	34	106
2,030	9	108
1,563	39	110
1,536	14	113

Fußnote:

Die Hexagonal-Gitterkonstanten sind

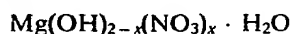
$a_0 \approx 3,13 \text{ \AA}$ ,  $c_0 \approx 24,6 \text{ \AA}$ .

Das erfindungsgemäß verwendete



besitzt eine neue, von der Struktur der bekannten Verbindungen unterschiedliche Struktur.

Ähnliche Werte zu denjenigen der Tabelle I des neuen basischen Magnesiumnitrats entsprechend der Formel



sind in der nachfolgenden Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

$d(\text{\AA})$	$111_1$	hkl
8,18	100	003
4,07	42	006
2,650	15	102
2,366	15	105
2,021	9	108

$d(\text{\AA})$	$111_1$	hkl
1,563	19	110
1,536	9	113

Fußnote:

Die Hexagonal-Gitterkonstanten sind:

$a_0 \approx 3,12 \text{ \AA}$ ,  $c_0 \approx 24,4 \text{ \AA}$ .

Die Magnesiumhydroxidteilchen gemäß der Erfindung werden mit einem anionischen oberflächenaktiven Stoff überzogen. Diese überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen werden als Feuerverzögerungsmittel oder als feuerverzögernder Füllstoff für thermoplastische Harze oder wasserlösliche Anstrichmassen besonders vorteilhaft verwendet. Das Überziehen mit dem anionischen oberflächenaktiven Stoff kann durch Kontaktierung der Magnesiumhydroxidteilchen mit dem anionischen oberflächenaktiven Stoff ausgeführt werden. Beispielsweise wird eine wäßrige Lösung der gewünschten Menge eines anionischen oberflächenaktiven Stoffes mit den festen Teilchen des Magnesiumhydroxids beispielsweise unter ausreichendem Rühren oder durch hydrothermale Behandlung bei 120 bis  $250^{\circ}\text{C}$  innig vermischt, wobei ein festes Pulver der mit dem anionischen oberflächenaktiven Stoff überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen gebildet wird. Bei dieser Behandlung wird der anionische oberflächenaktive Stoff auf der Oberfläche der festen Magnesiumhydroxidteilchen chemisch adsorbiert. Bei Einverleibung der auf diese Weise überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen in thermoplastische synthetische Harze oder wasserlösliche Anstrichmassen werden überlegene Eigenschaften erhalten.

Die Menge des aufzuziehenden anionischen oberflächenaktiven Stoffes kann in gewünschter Weise geregelt werden. Bevorzugt werden feste Pulver der überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen, die unter Anwendung einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von etwa 5 mMol bis etwa 30 mMol je Liter Wasser des oberflächenaktiven Stoffes überzogen wurden. Die Menge des an den festen Teilchen des Magnesiumhydroxids gemäß der Erfindung adsorbierten anionischen oberflächenaktiven Stoffes beträgt vorzugsweise etwa das  $1/4$ - bis etwa 3fache, insbesondere das 1- bis 2,5fache der Menge  $X$  (in mMol), die zum Überziehen der gesamten Oberfläche der Feststoffteilchen (1 g) mit einer monomolekularen Schicht des anionischen oberflächenaktiven Stoffes erforderlich ist. Die Menge  $X$  (mMol) kann entsprechend der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$X = \frac{Y}{6,02 \times C} \quad (\text{mMol})$$

worin  $C$  den Absolutwert der Adsorptions-Querschnittsfläche ( $\text{\AA}^2$ ) je Molekül des verwendeten anionischen oberflächenaktiven Stoffes und  $Y$  den Absolutwert der spezifischen Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) der Magnesiumhydroxidteilchen gemäß der Erfindung angeben.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen mit dem anionischen oberflächenaktiven Stoff überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen besitzen vorteilhafte Eigenschaften. Beispielsweise können Formmassen mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere solche, die für die Schmelzformung geeignet sind, durch Einverleibung

der überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen in thermoplastische synthetische Harze, vorzugsweise solche mit großer Hydrophobie und großer Unpolarität, als Feuerverzögerungsmittel oder flammverzögernder Füllstoff in einer Menge von etwa 50 bis etwa 250 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teile Harz erhalten werden. Beispiele für thermoplastische synthetische Harze umfassen Styrolharze, wie Homo- oder Copolymere von Styrol, Olefinharze, wie Homo- oder Copolymere von Olefinen, Polyesterharze, Polycarbonatharze, Polyamidharze, Acetalharze und Gemische dieser Harze. Diese Massen können in Form von schmelzgeformten Gegenständen vorliegen. Weiterhin können durch Einverleibung der überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen gemäß der Erfindung in Anstrichmassen oder Lacke in einer Menge von etwa 5 bis etwa 150 Gew.-Teilen auf je 100 Gew.-Teile des Harzträgers Anstrichmassen mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden.

Verschiedene übliche Zusätze können weiterhin in die thermoplastischen Harzmassen oder Anstrichmassen gemäß der Erfindung einverleibt werden.

Beispiele derartiger Zusätze sind Färbungsmittel (organische und anorganische Pigmente), wie

Isoindolinon, Kobaltaluminat,  
Ruß oder Cadmiumsulfid,

andere Füllstoffe, wie

Calciumcarbonat, Aluminiumoxid,  
Zinkoxid oder Talk,

Antioxidationsmittel, wie

2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,  
2,2'-Methylenbis-

(4-methyl-6-tert.-butylphenol),

Dilaurylthiodipropionat oder  
Tridecylphosphit,

Ultraviolett-Absorbiermittel, wie

2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon,  
2-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol,  
2-Äthylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat,  
Phenylsalicylat oder  
Nickelbisocetylphenylsulfid,

Plastifizierer, wie

Di-2-äthylhexylphthalat,  
Di-n-butylphthalat, Butylstearat oder  
epoxidiertes Sojabohnenöl und

Gleit- oder Schmiermittel, wie

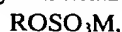
Zinkstearat, Calcium-, Aluminium-  
und andere Metallseifen oder Polyäthylenwachs.

Diese Zusätze können in üblichen Mengen eingesetzt werden. Beispielsweise beträgt die Menge des Färbungsmittels etwa 0,1 bis etwa 3 Gew.-Teile, die Menge des weiteren Füllstoffes bis zu etwa 20 Gew.-Teile, die Menge des Antioxidationsmittels oder Ultraviolett-Absorbiermittels etwa 0,001 bis etwa 5 Gew.-Teile, die Menge des Plastifizierers bis zu etwa 20 Gew.-Teilen und die Menge des Gleit- oder Schmiermittels bis zu etwa 10 Gew.-Teilen, wobei sämtliche Mengenangaben auf 100 Gew.-Teile der Harzkomponente bezogen sind.

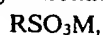
Die bevorzugten zum Überziehen der Magnesiumhydroxidteilchen gemäß der Erfindung verwendeten anionischen oberflächenaktiven Stoffe umfassen Alkalisalze höherer Fettsäuren der Formel



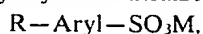
Alkylsulfatsalze der Formel



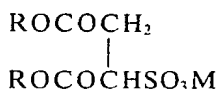
Alkylsulfonatsalze der Formel



Alkylarylsulfonatsalze der Formel



und Sulfosuccinatestersalze der Formel



worin jeweils R eine Alkylgruppe mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und M ein Alkaliatom bedeuten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der mit den anionischen oberflächenaktiven Stoffen überzogenen festen Magnesiumhydroxidteilchen in thermoplastischen synthetischen Harzmassen in einer Menge von etwa 50 bis 250 Gew.-Teilen Magnesiumhydroxidteilchen auf 100 Gew.-Teile des thermoplastischen synthetischen Harzes.

Die anionischen oberflächenaktiven Stoffe können sowohl allein als auch im Gemisch von zwei oder mehreren eingesetzt werden.

Spezifische Beispiele für oberflächenaktive Stoffe sind

Natriumstearat, Kaliumbehenat,  
Natriumoctacosanat, Kaliumstearat,  
Natriumoleat, Kaliumoleat,  
Natriumpalmitat, Kaliumpalmitat,  
Natriumlaurat, Kaliumlaurat,  
Natriumdilaurylbenzolsulfonat,  
Kaliumoctadecylsulfat,  
Natriumlaurylsulfonat oder  
Dinatrium-2-sulfoäthyl- $\alpha$ -sulfostearat.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung im einzelnen. Die Herstellung des Magnesiumhydroxids wird in den Herstellungsbeispielen erläutert.

#### Herstellungsbeispiel 1

für Magnesiumoxid der neuen Struktur zur  
Anwendung gemäß der Erfindung

5 Liter einer wäßrigen Magnesiumchloridlösung mit einer Konzentration von 1,5 Mol/Liter (Temperatur der Lösung 15°C) wurden in ein Reaktionsgefäß mit einem Inhalt von etwa 10 Litern gebracht und die Lösung ausreichend mittels eines Rührers gerührt. Eine Ammoniaklösung mit einer Konzentration von 10 Mol/Liter (Temperatur der Lösung 15°C) wurde zu einer Menge von 1,35 Liter (entsprechend 0,9 Äquivalente Magnesiumchlorid) im Verlauf von etwa 10 Minuten zugesetzt.

Ein Teil der erhaltenen Suspension wurde unmittelbar bei verringertem Druck filtriert und dann gründlich mit Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen. Das Produkt wurde während etwa 2 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet und durch Röntgenbeugung und durch ein chemisches Analysenverfahren analysiert. Durch Röntgenbeugung wurde das Produkt als basisches Magnesiumchlorid mit der erfindungsgemäß angegebenen Struktur identifiziert. Die chemische Analyse zeigte, daß dieses Produkt die Zusammensetzung



hatte. Die Anwesenheit von Kristallisationswasser wurde durch DTA und TGA bestimmt. Unmittelbar nach der Umsetzung wurde ein größerer Teil der verbliebenen Suspension in einen 20-Liter-Autoklaven gebracht und hydrothermal bei 180°C während 8 Stunden behandelt. Diese Wärmebehandlung wurde

innerhalb 2 Stunden am Ende der Reaktion ausgeführt, da diese instabile Substanz behandelt werden mußte, während sie unzersetzt blieb.

Nach der hydrothermalen Behandlung wurde das Produkt bei verringertem Druck filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Produkt wurde als Magnesiumhydroxid durch Röntgenbeugung identifiziert. Es hatte eine Deformation in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $0,970 \times 10^{-3}$ , eine Kristallitgröße in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $4200 \text{ \AA}$  und eine spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren von  $6,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Herstellungsbeispiel 2 für Magnesiumoxid der neuen Struktur zur Anwendung gemäß der Erfindung

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde durchgeführt, wobei jedoch eine Ammoniaklösung in einer Menge von 1,05 Liter (entsprechend 0,7 Äquivalent, bezogen auf Magnesiumchlorid) im Verlauf von etwa 7 Minuten zugesetzt wurde. Ein Teil der erhaltenen Suspension wurde unmittelbar bei verringertem Druck filtriert und dann gründlich mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde der Röntgenbeugungsanalyse und chemischen Analyse unterzogen. Durch Röntgenbeugung wurde es als neue, in Tabelle I aufgeführte Substanz identifiziert. Die chemische Analyse belegte, daß dieses Produkt eine Zusammensetzung



hatte.

Weiterhin wurde das Reaktionsgemisch in einen 10-Liter-Autoklaven unmittelbar nach der Umsetzung gebracht und hydrothermal bei  $170^\circ\text{C}$  während 8 Stunden behandelt. Das Produkt wurde bei verringertem Druck filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Magnesiumoxid hatte eine Deformation in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $1,20 \times 10^{-3}$ , eine Kristallitgröße in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $5260 \text{ \AA}$  und eine spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren von  $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Herstellungsbeispiel 3 für Magnesiumoxid der neuen Struktur zur Anwendung gemäß der Erfindung

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde durchgeführt, wobei jedoch 1,425 Liter (entsprechend 0,95 Äquivalent, bezogen auf Magnesiumchlorid) der Ammoniaklösung im Verlauf von etwa 10 Minuten zugesetzt wurden. Ein Teil des Reaktionsgemisches wurde entfernt und der Rest unmittelbar in einen Autoklaven von 10 Liter übertragen, worin er hydrothermal bei  $200^\circ\text{C}$  während 4 Stunden behandelt wurde.

Das vorhergehend entfernte Reaktionsgemisch wurde unmittelbar nach der Reaktion bei verringertem Druck hydriert und mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen. Das Produkt wurde der Röntgenbeugungsanalyse und der chemischen Analyse unterzogen. Die Röntgenbeugung zeigte, daß das Produkt die neue in Tabelle I aufgeführte Substanz war. Die chemische Analyse zeigte, daß das Produkt die Zusammensetzung



hatte.

Das hydrothermal behandelte Produkt wurde bei verringertem Druck filtriert, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Da das erhaltene Magnesiumhydroxid hatte eine Deformation in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $2,05 \times 10^{-3}$ , eine Kristallitgröße in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $2840 \text{ \AA}$  und eine spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren von  $8,9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Herstellungsbeispiel 4 für Magnesiumoxid der neuen Struktur zur Anwendung gemäß der Erfindung

10 Liter einer wäßrigen Mischlösung aus Magnesiumchlorid und Calciumchlorid (Nebenprodukt aus dem Verfahren der Herstellung von Natriumchlorid aus Meerwasser nach dem Ionenaustausch-Membranverfahren,  $\text{Mg}^{2+} = 1,58 \text{ Mol/Liter}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 0,765 \text{ Mol/Liter}$ ) und 8,2 Liter (entsprechend 0,8 Äquivalent, bezogen auf Magnesiumchlorid) einer wäßrigen Calciumhydroxidlösung in einer Konzentration von  $1,54 \text{ Mol/Liter}$  wurden jeweils bei  $30^\circ\text{C}$  gehalten. 1 Liter Wasser wurde in einen 2-Liter-Reaktor, der mit Überlaufeinrichtung ausgerüstet war, gebracht und mittels eines Rührers gerührt. Die Temperatur des Wassers wurde auf  $30^\circ\text{C}$  eingestellt. Unter Anwendung von Abmeßpumpen wurde die wäßrige Mischlösung von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid und die wäßrige Calciumhydroxidlösung in dem Reaktor mit Einführungsgeschwindigkeiten von  $100 \text{ ml/Minute}$ , bzw.  $82 \text{ ml/Minute}$  zur Ausführung der Umsetzung eingeführt. Nach der Umsetzung wurden 16 Liter der erhaltenen Suspension unmittelbar in einen 30-Liter-Autoklaven gebracht und hydrothermal bei  $145^\circ\text{C}$  während 8 Stunden behandelt. Der Rest des Reaktionsgemisches wurde bei verringertem Druck filtriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur während 4 Stunden getrocknet. Das Produkt wurde einer Röntgenbeugungsanalyse und einer chemischen Analyse unterworfen. Die Röntgenbeugung zeigte, daß das Produkt die neue in Tabelle I aufgeführte Substanz war. Auf Grund der chemischen Analyse hatte dieses Produkt die Zusammensetzung

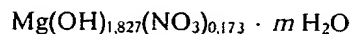


Das hydrothermal behandelte Produkt wurde bei verringertem Druck filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das dabei erhaltene Magnesiumhydroxid hatte eine Deformation in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $1,80 \times 10^{-3}$ , eine Kristallitgröße in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $2250 \text{ \AA}$  und eine spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren von  $12,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Herstellungsbeispiel 5 für Magnesiumoxid der neuen Struktur zur Anwendung gemäß der Erfindung

2 Liter einer wäßrigen Magnesiumnitratlösung mit einer Konzentration von  $2 \text{ Mol/Liter}$  (Temperatur der Lösung  $15^\circ\text{C}$ ) wurden in einen Reaktor mit einem Inhalt von etwa 5 Liter gebracht und gründlich mittels eines Rührers gerührt. Eine Ammoniaklösung von  $15^\circ\text{C}$  mit einer Konzentration von  $4 \text{ Mol/Liter}$  wurde in einer Menge von 1,8 Liter (entsprechend 0,9 Äquivalent, bezogen auf Magnesiumnitrat) im Verlauf von etwa 20 Minuten zugegeben. 2 Liter der erhaltenen Suspension wurden unmittelbar in einen 5-Liter-Autoklaven übertragen und hydrothermal bei  $170^\circ\text{C}$  während 4 Stunden

behandelt. Der Rest (1,8 Liter) wurde unmittelbar nach der Reaktion bei verringertem Druck filtriert und gründlich mit Aceton gewaschen. Das Produkt wurde einer Röntgenbeugungsanalyse und einer chemischen Analyse unterzogen. Das Produkt wurde durch Röntgenbeugung als die neue, in Tabelle II aufgeführte Substanz identifiziert. Die chemische Analyse zeigte, daß das Produkt die Zusammensetzung



hatte. Das hydrothermal behandelte Produkt wurde bei verringertem Druck filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das dabei erhaltene Magnesiumhydroxid hatte eine Deformation in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von  $2,40 \times 10^{-3}$ , eine Kristallitgröße in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung von 4200 Å und eine spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren von 9,6 m<sup>2</sup>/g.

### Beispiel 1

2,2 kg des nach Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen Magnesiumhydroxids wurden in 10 Liter einer wäßrigen Lösung von Natriumstearat zu einer Konzentration von  $10 \times 10^{-3}$  Mol/Liter eingebracht. Das Gemisch wurde bei 80°C während 2 Stunden unter Rühren zum Überziehen der Oberfläche der Magnesiumhydroxidteilchen mit Natriumstearat gehalten. Das Produkt wurde bei verringertem Druck filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

2,2 kg der mit Natriumstearat überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen wurden mit 1,8 kg Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6,0 und einer Dichte von 0,91 in einem Henschel-Mischer vermischt. Die Masse wurde auf etwa 230°C erhitzt und in einem Extruder schmelzverknetet. Die erhaltene Harzmasse wurde zu

einer Platte spritzgußgeformt. Die physikalischen Eigenschaften und die Feuerverzögerung der Platte wurden nach ASTM-Standard und UL-Standard bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

### Vergleichsbeispiel 1

Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei jedoch 2,2 kg des gebräuchlichen Magnesiumhydroxids mit einer Deformation von  $4,7 \times 10^{-3}$  in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung, einer Kristallitgröße von 549 Å in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung und einer spezifischen Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g nach dem BET-Verfahren anstelle der in Beispiel 1 eingesetzten Magnesiumhydroxidteilchen verwendet wurden. Diese wurden unter Weglassung eines Überzuges von Natriumstearat verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

### Vergleichsbeispiel 2

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde ausgeführt, wobei jedoch gebräuchliche Magnesiumhydroxidteilchen mit einer Deformation von  $2,70 \times 10^{-3}$  in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung, einer Kristallitgröße von 647 Å in der  $\langle 101 \rangle$ -Richtung und einer spezifischen Oberfläche von 26 m<sup>2</sup>/g anstelle der in Beispiel 1 eingesetzten Magnesiumhydroxidteilchen verwendet wurden. Der Überzug mit Natriumstearat wurde weggelassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

### Kontrollbeispiel 1

Das in Beispiel 1 eingesetzte Polypropylen wurde allein in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 geformt. Die Ergebnisse sind gleichfalls in Tabelle III enthalten.

Tabelle III

Versuch	Injektionsdruck <sup>(+1)</sup>	Aussehen der Oberfläche des Formgegenstandes	Izod-Schlagfestigkeit <sup>(+2)</sup>	Zugdehnung <sup>(+3)</sup>	Feuerverzögerung <sup>(+4)</sup>
Beispiel 1	96	Kein Silbermuster	5,2	21,0	V-O
Vergleichsbeispiel 1	180	Silbermuster vorhanden	0,8	1,9	HB
Vergleichsbeispiel 2	148	Silbermuster vorhanden	1,1	2,1	HB
Kontrollbeispiel 1	100	Kein Silbermuster	7,1	>100	verbrennbar

#### Fußnoten:

(+1) Relativwerte des Injektionsdruckes, bezogen auf den zur Formung von Polypropylen allein angewandten.

(+2) ASTM D256 (kg-cm/cm).

(+3) ASTM D638 (%).

(+4) UL-Standards 94 VE.

### Beispiele 2 bis 5 und Kontrollbeispiele 2 bis 5

Es wurden 100 Gew.-Teile jedes der in Tabelle IV aufgeführten thermoplastischen Harze in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit jeweils den in Tabelle IV

aufgeführten anionischen oberflächenaktiven Stoffen überzogenen Magnesiumhydroxidteilchen vermischt, und jede der erhaltenen Massen wurde bei den in Tabelle IV aufgeführten Drücken und Temperaturen spritzgußgeformt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

Versuch	Harz	Menge an Magnesiumhydroxidteilchen (Gew.-teile auf 100 Gew.-teile)	Oberflächenaktiver Stoff		Formungs- temperatur ( ° )
			Verbindung	Aufgezogene Menge (Gew.-% be- zogen auf Mg, (OH) <sub>2</sub> )	
Beispiel 2	Polyäthylen	Überzogen (135)	Natriumoleat	4,0	230–240
Kontrolle 2	Mg(OH) <sub>2</sub> nicht zugesetzt				230–240
Beispiel 3	Polystyrol	Überzogen (125)	Natriumlauryl- benzolsulfonat	6,5	240–250
Kontrolle 3	Mg(OH) <sub>2</sub> nicht zugesetzt				240–250
Beispiel 4	ABS <sup>(*)</sup>	Überzogen (125)	Natriumbehenat	9,2	250–260
Kontrolle 4	Mg(OH) <sub>2</sub> nicht zugesetzt				250–260
Beispiel 5	Nylon 6	Überzogen (120)	Natrium- octacosanat	8,7	290–300
Kontrolle 5	Mg(OH) <sub>2</sub> nicht zugesetzt				290–300

Tabelle IV (Fortsetzung)

Versuch	Spritzguß- druck <sup>(+1)</sup>	Aussehen des Formgegenstandes	Izod-Schlag- festigkeit <sup>(+2)</sup>	Zugdehnung <sup>(+3)</sup>	Feuerver- zögerung <sup>(+4)</sup>
Beispiel 2	80	Kein Silbermuster	3,4	29,5	V-O
Kontrolle 2	100	Kein Silbermuster	5,0	>500	–
Beispiel 3	87	Kein Silbermuster	4,1	2,6	V-O
Kontrolle 3	100	Kein Silbermuster	7,0	35,0	–
Beispiel 4	90	Kein Silbermuster	21	4,1	V-O
Kontrolle 4	100	Kein Silbermuster	40	50	–
Beispiel 5	92	Kein Silbermuster	14,1	6,0	V-O
Kontrolle 5	100	Kein Silbermuster	19,0	65	–

## Fußnoten:

(+1) bis (+4): Gleiche Bedeutung wie die Fußnoten von Tabelle III.

(\*) ABS ist ein Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymeres mit einem Gewichtsverhältnis von 20/23/57.